

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-343403
(P2002-343403A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002. 11. 29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	A 5 H 0 1 8
	4/90		M 5 H 0 2 6
	4/92		5 H 0 2 7
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2001-145745(P2001-145745)	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成13年5月16日(2001. 5. 16)	(72)発明者	手塚 真 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	瀬戸山 亨 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	100103997 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池の運転方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】固体高分子電解質を用いた液体燃料型燃料電池
アノードで生成するCOが貴金属触媒を被毒し、電池性能が低下する現象を回避する。

【解決手段】アノードで生成するCOを酸化して触媒に無害なCO₂に転化する手段として、過酸化水素、二酸化硫黄、三酸化硫黄、二酸化窒素、過酸化マンガン等から選ばれた酸化剤1重量部を燃料100~1000重量部と共に60℃未満で運転される該燃料電池のアノードに液体状態で供給する。酸化剤/燃料の組み合わせ例として、0.4重量%の過酸化水素を含有する2M-メタノール水溶液がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】固体高分子電解質型燃料電池のアノードに、燃料と酸化剤とを共に液体状態で供給することを特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項2】燃料が炭素数1ないし6の含酸素炭化水素又は炭素数12以下の炭化水素であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池の運転方法。

【請求項3】燃料がメタノール又はエタノールであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池の運転方法。

【請求項4】酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

【請求項5】酸化剤と燃料とを予め混合してアノードに供給することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

【請求項6】60℃未満の温度で発電を行わせることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

【請求項7】アノードが、白金、白金合金、イリジウム及びイリジウム合金より成る群から選ばれた電極触媒を含有していることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の燃料電池の運転方法。

【請求項8】白金合金及びイリジウム合金が、白金又はイリジウムと、チタン、錫、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、クロム、鉄、ルテニウム、レニウム及びコバルトより成る群から選ばれた金属との合金であることを特徴とする請求項7記載の燃料電池の運転方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池、特に、固体高分子電解質型燃料電池の運転方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、水素やメタノールのような燃料を電気化学的に酸化して、直接電力を取り出す装置である。特に最近注目されている固体高分子電解質型燃料電池は、常温から作動でき、高出力密度が得られ、原理的に水や二酸化炭素のみが生成するという特徴を有する。このため、近年のエネルギー、地球環境問題への社会的関心の高まりと共に、電気自動車用電源、定置式電源、移動式（携帯式）電源などとして大きな期待が寄せられている。固体高分子電解質型燃料電池は、電解質としてイオン交換膜、特にフッ素樹脂系のイオン交換膜を用いるものが代表的なものとして知られている。燃料としては、水素、天然ガス（メタン）等の炭化水素類、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル等の含酸素有機化合物が用いられるが、中でもメタノール等の常温で液体の燃料を用いる燃料電池は、燃料の取り扱いが容易であるため、システムの軽量小型化、構造の簡単化が図

れ、しかも電力供給電源としての応答性が良いということとで注目されている。燃料電池は、電解質であるイオン交換膜の両面に、アノード（燃料極）とカソード（空気極）の二つの電極を接触させた構造を有している。アノードに例えばメタノールを供給すると、メタノールが電気化学的に酸化されて、下記の式のような反応が起こる。

【0003】

【化1】

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{CO}_2$
発生したプロトンはイオン交換膜中を通過してカソードに移動する。一方、電子は外部負荷回路を通過して、カソードへ移動する。カソードではプロトンと空気中の酸素とで、

【0004】

【化2】 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

の反応が起こり、水の生成と共に電気エネルギーが得られる。アノード及びカソードには、反応を速やかに進行させるために共に触媒を用いる。このメタノール-酸素燃料電池の理論上の出力電圧は、水素燃料のものとはほぼ同じ1.2V（25℃）であり、原理的には同様の特性が期待できる。

【0005】このため、メタノールのアノードでの酸化反応については数多くの研究がなされているが、十分な活性を有するメタノールの酸化触媒は未だ見いだされていない。例えば、白金を触媒とした場合には、アノードにおける陽極酸化反応の過電圧はかなり大きくなる。そのため、メタノール燃料電池の端子電圧は、カソードにおける酸素還元反応の過電圧とあいまって、軽負荷状態でも既に低く、さらに出力電流の増加とともに低下し、その値は熱力学的データから期待できる値よりも大幅に小さくなる。

【0006】従来は、導電性のカーボン担体に白金や白金-ルテニウム合金を担持して、メタノール酸化活性の向上を図る試みがなされていた。しかし、このような白金系触媒を大量に使用してもメタノール酸化反応は遅く、大電流を取り出すことはできなかった。液体燃料としては、メタノール以外にもエタノール、ホルマリン、ギ酸、ガソリン等も研究されているが、従来の触媒系ではこれらの酸化反応も遅く、大電流を取り出すことはできなかった。メタノールをはじめ、炭化水素類、含酸素炭化水素類を燃料とする燃料電池では、従来の触媒では酸化活性が低いために、燃料が完全にはプロトンと電子と二酸化炭素に分解されない。このような条件下では、CO等の酸化反応中間体が強く触媒に吸着して触媒毒として働くので、さらに活性は低くなる。

【0007】このCOによる触媒の被毒問題は、従来の水素を燃料とする固体高分子電解質型の燃料電池でも起こっていた。すなわち燃料に用いる水素は、天然ガスや石油等の化石燃料から製造されるので、水素中には水素

製造時の副生成物であるCOを含有する。このCOがアノードの触媒に強く吸着して触媒毒となる。電極触媒として白金や白金-ルテニウムを用いた場合、この触媒に吸着したCOを除去するために、燃料水素中に少量の酸素を共存させ、吸着したCOをCO₂に酸化して触媒上から除去する技術はすでに知られている(J. Electrochem. Soc., 第135巻、2651項、1988年) また、燃料水素に過酸化水素水を併用することにより、COによる触媒被毒を軽減させることも知られている。(J. Electrochem. Soc., 第144巻、L237項、1997年)。

【0008】この文献には、この技術をメタノール燃料電池に応用すれば、同様の効果が得られることが期待される旨の記述がある。しかしながら、本文献には、水素をステンレス鋼製の容器に入れた過酸化水素水中にバブリングさせて、アノードに供給することが記載されているのみであり、どのようにメタノール燃料電池に応用するかについての具体的記述がない。また、Electrochemical and Solid-State Letters, 第1巻、第69頁、1998年には、プラスチック製の容器に入れた過酸化水素水中に水素をバブリングさせてアノードに供給しても、CO被毒が改善されないと報告されており、ステンレス鋼製の容器の場合に効果があったのは、過酸化水素がアノードに達してCOを酸化したのではなく、容器が過酸化水素の分解触媒として作用して酸素を発生させ、この酸素が吸着しているCOを酸化したものと推定される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、燃料をより効率よく電気化学的に酸化して、高い出力電圧が得られる燃料電池を提供するべく鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、固体高分子電解質型燃料電池のアノードに、燃料と酸化剤を共に液体状態で供給することにより、電極触媒の被毒を回避して安定して高い出力電圧で発電を行わせることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。燃料と共にアノードに供給する酸化剤としては、例えば、過酸化水素、二酸化硫黄、三酸化硫黄、二酸化窒素、過酸化マンガン塩等が挙げられるが、中でも過酸化水素が好ましい。過酸化水素は、酸化剤として作用しても水しか生成せず、従って電池性能に悪影響が無く、かつ環境汚染も生じないからである。過酸化水素は、水溶液の状態で用いることが好ましい。このときの過酸化水素水の濃度は35重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。また、本発明の効果を十分得るためには、過酸化水素の濃度は100

ppm以上、中でも500ppm以上であることが望ましい。過酸化水素水の濃度が低すぎると、その効果が十分に得られない。また、過酸化水素水の濃度が高すぎると、自己分解反応等を起こしやすくなるため、安全上好ましくない。本発明の効果を十分に発現させるためには、発電温度は60℃未満であるのが好ましい。50℃以下、特に40℃以下であれば更に好ましい。発電温度が高すぎると、酸化剤が分解しやすくなり、本発明の効果が十分に得られない。なお、発電は氷点以下の低温でも行い得るが、電極反応を促進して十分な出力を得るには、発電温度を0℃以上、特に室温以上とするのが好ましい。従って発電に際しては、電池を適宜加熱又は冷却して所定の発電温度に維持するのが好ましい。

【0012】アノードに用いる電極触媒としては、常用の金属又は合金を用いればよい。金属としては、白金、パラジウム、ニッケル、金、銀、銅、イリジウム、ロジウム等の遷移金属が挙げられるが、白金又はイリジウムが好ましい。合金としては、白金、パラジウム、ニッケル、金、銀、銅、イリジウム、ロジウム等の遷移金属のうちの少なくとも1種類の金属と、白金、パラジウム、ニッケル、金、銀、銅、鉄、イリジウム、ロジウム、レニウム、錫、クロム、モリブデン、タングステン、亜鉛、チタン、ジルコニウム、コバルト、ルテニウムのうちの少なくとも1種類の金属との合金が挙げられるが、好ましくは白金又はイリジウムと、チタン、錫、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、クロム、鉄、チタン、ルテニウム、レニウム、コバルトの少なくとも1種類との合金を用いる。なお、酸化剤として過酸化水素を用いる場合には、過酸化水素が無駄に分解されてしまうのを避けるために、白金-ルテニウム合金触媒は用いない方がよい。

【0013】本発明では、燃料を液体としてアノードに供給するので、燃料としては電池の作動温度で液体として取り扱い得るガソリン等炭素数12以下の炭化水素類や、メタノール、エタノール、ジエチルエーテルのような炭素数1~6の含酸素炭化水素類が用いられるが、メタノールやエタノールのような常温で液体の含酸素炭化水素類を用いるのが好ましい。また、ジメチルエーテルのように常温、常圧で気体のものは、加圧等により液体としてアノードに供することができる。

【0014】燃料と酸化剤とは別々にアノードに供給してもよいが、両者をあらかじめ混合してアノードに供給するのが好ましい。両者が均一に溶解しない場合は、単なる混合状態で用いてもよい。アノードへの燃料と酸化剤の混合物の供給方法は、送液ポンプ等を用いて、強制的にアノードに供給する方法でもよいし、燃料と酸化剤の混合物を多孔性の拡散層や膜を介して供給し、拡散により、アノードに達するようにしてもよい。

【0015】燃料と酸化剤との混合比率は、重量比で燃料1に対し酸化剤が0.001以上、好ましくは0.0

1以上である。しかし酸化剤の比率が大きくなりすぎると出力が低下するので、酸化剤は燃料に対し重量比で0.1以下で用いるのが好ましい。また、酸化剤として過酸化水素水を用いる場合のように、燃料と酸化剤との混合物が水を含んでいる場合には、混合物全体に占める燃料の比率は少なくとも2重量%とすべきである。好ましくはこの比率は5重量%以上とすべきであり、特に10重量%以上とするのが好ましい。また、燃料と酸化剤とを別々にアノードに供給する場合、更には燃料と酸化剤の一部は混合物として供給し、残部は別に供給する場合にも、燃料と酸化剤との供給比率や、全体に占める燃料の比率などは、混合物として供給する場合に準じて定めればよい。

【0016】本発明では、アノードに燃料と酸化剤とを液体状態で供給する以外は、常法に従って燃料電池を運転することができる。燃料電池の電解質としては、公知のカチオン交換樹脂系イオン交換膜を用いることができる。例えば、ナフィオン膜（デュポン社製）やフレミオン膜（旭硝子製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換膜、特開2000-138068号公報記載のトリフルオロスチレンコポリマー型イオン交換膜、さらにはポリベンズイミダゾール膜、ポリベンズイミダゾールにリン酸等の酸をドーブした膜などが挙げられる。

【0017】アノードには、電極触媒と導電性材料を含有させる。さらに所望により電解質やバインダーなどを含有させてもよい。電極触媒と導電性材料は良好な接触状態にある必要がある。また、電極触媒に効率的に燃料や酸化剤を供給するため、導電性材料は多孔性であるのが好ましく、多孔性の炭素材料がより好ましい。導電性の多孔性の炭素材料としては、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラック、グラファイト、カーボンペーパー、カーボンクロス、活性炭等が挙げられるが、導電性カーボンブラックが好ましい。導電性の多孔性炭素材料とは、体積固有抵抗値が $0.01 \sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}$ であるものを意味する。

【0018】導電性カーボンブラックとしては、 120 kg/cm^2 荷重下における体積固有抵抗値（1980年刊プラスチック、第31巻、8号、95項に記載）が1.0以下、特に0.2以下であるものを用いるのが好ましい。また、導電性カーボンブラックは、それ自身が電気伝導性であるのみならず、本来絶縁性である高分子化合物等に充填した場合でも、高い電気伝導性が発現するものを用いるのが好ましい。例えば、高密度ポリエチレンにカーボンブラックを10重量%充填した組成物（カーボンブラック協会発行「カーボンブラック便覧三版」p553記載）における体積固有抵抗値が、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものを用いるのが好ましい。導電性カーボンブラックの多孔性を示す指標として、ジブチルフタレート（DBP）吸油量（カーボンブラック協

会発行「カーボンブラック便覧三版」77項記載、JIS K 6221吸油A法）がある。導電性のカーボンブラックのDBP吸油量は、 $50 \sim 1000 \text{ ml/100 g}$ 、好ましくは、 $150 \sim 1000 \text{ ml/100 g}$ である。このような導電性カーボンブラックとしては、ケッチェンブラック、バルカンXC-72（Cabot社）、アセチレンブラックが挙げられるが、ケッチェンブラックが最も好ましい。

【0019】アノードに含有させる電解質としては、公知のカチオン交換樹脂を用いるのが好ましい。例えば、ナフィオン（デュポン社製）やフレミオン（旭硝子製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂、特開2000-138068号公報記載のトリフルオロスチレンコポリマー型イオン交換樹脂、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズイミダゾールにリン酸等の酸をドーブしたもの等が挙げられる。アノードに占める電解質の量は90重量%以下であることが好ましい。

【0020】アノードに含有されるバインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、特開平10-92439号公報記載のポリエーテルスルホン化合物のような疎水性樹脂や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の親水性樹脂などが用いることができる。アノード中のバインダーの含有量は50重量%以下が望ましい。

【0021】なお、上述の電解質をバインダーを兼ねて用いることもできる。電極触媒を導電性材料に良好に接触させるには、担体付触媒の製法に準じて電極触媒を導電材料に担持させる方法や、あらかじめ電解質に電極触媒又はその前駆体を担持した後、電解質と導電性材料を均一に混合する方法がある。さらに、導電性材料と電解質とを予め混合した後に、電極触媒を担持させる方法でもよい。電極触媒を導電性材料や電解質等に担持させるには公知の方法に依ることができる。例えば、水溶液中で、電極触媒成分の金属酸化物、金属複合酸化物のコロイド粒子を形成させ、これを導電性材料に吸着担持させる方法や、金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩等を導電性材料に担持させる方法が挙げられる。担持後は、必要に応じて、水素、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、ギ酸塩、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を用いて還元処理を行ってもよい。また、電極触媒成分の金属イオンを、導電性材料や電解質にイオン交換により結合させた後、上記の還元剤を用いて還元処理を行ってもよい。

【0022】導電性材料が、導電性カーボンブラックのような粉末であり、容易に実用的なアノードとして成形できない場合には、導電性材料を少量のバインダーによりカーボンペーパーやカーボンペーパークロス等の別の導電性材料上に固定して、アノードとすることができる。その際、電極触媒も同時に固定化することもできる。

【0023】カソードとしては、燃料電池用カソードと

して公知の、一般的なガス拡散電極を用いればよい。カソードの電極触媒としては、通常は白金を用いる。白金を導電性カーボンに担持させたものに所望により前述の電解質やバインダーを添加し、カソードに成形するのが好ましい。カソードに供給する酸化性ガスは、空気、酸素等の分子状酸素を含むガスが一般的である。これらのガスは強制的に供給してもよいし、多孔性物質等を介して自然拡散により供給してもよい。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

Electrochem社製の白金担持カーボンブラック（白金20重量%、担体のカーボンブラックはCabot社製バルカンXC-72）、5%ナフィオン溶液（Electrochem社製）、水及びイソプロピルアルコールを、重量比1:20:10:7で混合して均一に分散させた。これを、カーボンペーパー（東レ社製）上に、白金量が0.6mg/cm²となるように均一に塗布した後、12時間乾燥させてアノードとした。

【0025】アノードで用いたものと同じ白金担持カーボンブラック、5%ナフィオン溶液、水、イソプロピルアルコール及び10%ポリテトラフルオロエチレン溶液を重量比1:20:10:7:5で混合して均一に分散させた。これをカーボンペーパー上に、白金量が0.7mg/cm²となるように均一に塗布した後、12時間乾燥させてカソードとした。

【0026】カソードとアノードの間に、有効電極面積

が1cm²となるようにナフィオン115膜（Electrochem社製）を、ナフィオン膜と触媒層とが直接接触するように重ね合わせ、130℃、200kg/cm²、5分間ホットプレスを行って、電極-固体高分子電解質接合体を作製した。これを実験用燃料電池（カーボンブロック）に組み込み、アノードに0.4重量%の過酸化水素を含有する2M-メタノール水溶液を、送液ポンプにより0.16ml/minで供給し、またカソードにマスフローコントローラーにより空気を30ml/minで供給して、電流-電圧曲線測定を行った。セル温度は50℃として、空気は40℃に保たれた水中を流通させた後にカソードに供給した。電流密度が50mA/cm²のときのセル電圧は160mVであり、100mA/cm²のときのセル電圧は100mVであった。

比較例1

実施例1において、過酸化水素を含まない2M-メタノール水溶液を用いた以外は実施例1と同様に行った。電流密度が50mA/cm²のときのセル電圧は150mVであり、100mA/cm²のときのセル電圧は50mVであった。燃料と共に過酸化水素をアノードに供給すると電池の出力電圧が向上し、電流密度を高くするほどその効果が顕著に現れることがわかる。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、燃料と酸化剤を共に液体状態でアノードに供給することにより、従来のものよりも高出力を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AA07 AS07 EE03 EE10
HH08
5H026 AA06 AA08 EE02 EE08 HH08
5H027 AA06 AA08 BA16 DD00 KK46